

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-037287

(43)Date of publication of application : 10.02.2005

(51)Int.Cl.

G01N 30/88  
G01N 30/46  
G01N 30/48  
G01N 30/74  
G01N 30/84  
G01N 31/00  
G01N 31/10  
// G01N 30/06

(21)Application number : 2003-275806

(71)Applicant : ISUZU MOTORS LTD

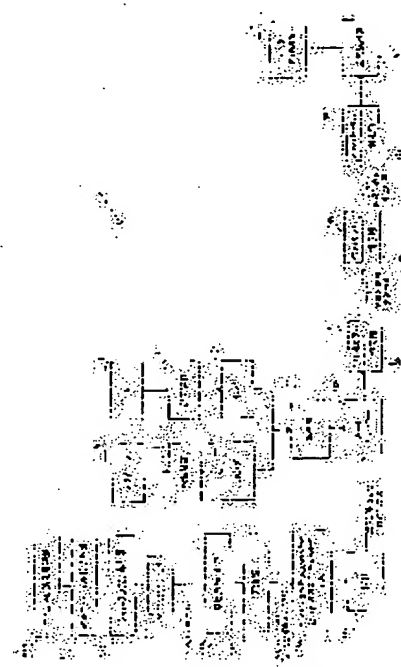
(22)Date of filing : 17.07.2003

(72)Inventor : SHIBATA KEIKO

**(54) ANALYSIS DEVICE AND ANALYSIS METHOD OF NITRO POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBON IN DIESEL PARTICLE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a device and a method for analyzing efficiently nitro polynuclear aromatic hydrocarbons in diesel particles.

**SOLUTION:** This method has a process for extracting an organic soluble component from the diesel particles included in exhaust gas from a diesel engine by a solvent, a process for concentrating/drying extracted liquid acquired in the extraction process, a dissolution process for dissolving by methanol a material acquired by drying, and a process for separating/extracting the dissolved liquid by a high-performance liquid chromatograph. In the method, the separation process by the high-performance liquid chromatograph has a separation process by silica gel/C8 column, a reduction process by alumina/Pt-Rh reduction column, a separation process by an ODS column, and thereafter a process for quantitating the nitro polycyclic aromatic hydrocarbons by a fluorescence detector 160.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-37287

(P2005-37287A)

(43) 公開日 平成17年2月10日(2005.2.10)

|                                     |              |             |
|-------------------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>          | F I          | テーマコード (参考) |
| GO 1 N 30/88                        | GO 1 N 30/88 | 2 G 0 4 2   |
| GO 1 N 30/46                        | GO 1 N 30/46 |             |
| GO 1 N 30/48                        | GO 1 N 30/48 |             |
| GO 1 N 30/74                        | GO 1 N 30/74 |             |
| GO 1 N 30/84                        | GO 1 N 30/84 |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く |              |             |

(21) 出願番号 特願2003-275806 (P2003-275806)  
 (22) 出願日 平成15年7月17日 (2003.7.17)

(71) 出願人 000000170  
 いすゞ自動車株式会社  
 東京都品川区南大井6丁目2番1号  
 (74) 代理人 110000062  
 特許業務法人第一国際特許事務所  
 (72) 発明者 柴田 慶子  
 神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社いすゞ  
 中央研究所内  
 Fターム(参考) 2G042 AA01 BD14 CA01 CB06 DA03  
 DA07 DA08 EA01 EA03 FA09  
 FB05 HA07

(54) 【発明の名称】 ディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置と分析方法

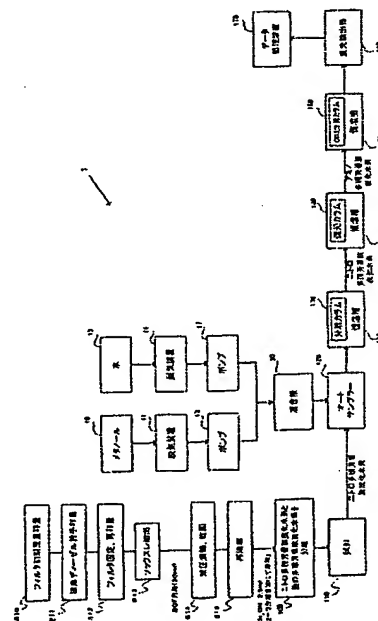
## (57) 【要約】

【課題】 ディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素を効率良く分析する装置と方法を提供する。

【解決手段】 ディーゼルエンジンの排気中に含まれるディーゼル粒子中から有機可溶性成分を溶媒で抽出する工程と、この抽出工程で得られた抽出液を濃縮・乾固する工程と、乾固して得られた物質をメタノールで溶解する溶解工程と、溶解液を高速液体クロマトグラフで分離・抽出する工程とを備え、高速液体クロマトグラフの分離工程が、シリカゲル/C8カラムによる分離工程と、アルミナ/Pt-Rh還元カラムによる還元工程と、ODSカラムによる分離工程を備え、その後に、蛍光検出器により、ニトロ多環芳香族炭化水素を定量する工程を備える。

【選択図】

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置であって、  
ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離する分離カラムと、  
分離されたニトロ多環芳香族炭化水素をアミノ化する還元カラムと、  
蛍光検出器と、  
を備えるニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置。

## 【請求項 2】

ニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置であって、  
ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離する分離カラムと、  
分離されたニトロ多環芳香族炭化水素をアミノ化する還元カラムと、  
検出物質中の妨害成分を分離する分析カラムと、  
蛍光検出器と、  
を備えるニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置。

## 【請求項 3】

分離カラムは、シリカゲル／C 8 カラムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置。

## 【請求項 4】

還元カラムが、アルミナ／Pt－Rh 還元カラムであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置。

## 【請求項 5】

ニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法であって、  
ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離カラムを用いて分離する工程と、  
分離されたニトロ多環芳香族炭化水素を還元カラムを用いてアミノ化する工程と、  
蛍光検出する工程と、  
を備えるニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法。

## 【請求項 6】

ニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法であって、  
ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離カラムを用いて分離する工程と、  
分離されたニトロ多環芳香族炭化水素を還元カラムを用いてアミノ化する工程と、  
検出物質中の妨害成分を分離する工程と、  
蛍光検出する工程と、  
を備えるニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法。

## 【請求項 7】

分離カラムは、シリカゲル／C 8 カラムであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法。

## 【請求項 8】

還元カラムは、アルミナ／Pt－Rh 還元カラムであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のニトロ多環芳香族炭化水素の分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は大気浮遊粒子状物質中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置と分析方法、特に、ディーゼルエンジンから排出されるディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置と分析方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ディーゼルエンジンの排気中に含まれるディーゼル粒子は燃料や潤滑油の未燃成分が凝縮、凝集したものであり、有機溶媒に溶解する有機可溶性成分（以下 S O F と略す）と、有機溶媒には溶解しない硫酸塩及び硝酸塩、元素状炭素、金属等の不溶性成分（以下 I S

10

20

30

40

50

OFと略す)が複雑に混合している集合体である。また、その組成については燃料や潤滑油、エンジン種類、運転条件等といった様々な影響を強く受けることが知られている。ジニトロアレーン等のニトロ多環芳香族炭化水素は、ディーゼル粒子中のSOFの中に含まれており、非常に微量でありながら、その発癌性の高さから、ベンゾ(a)ピレンに続いて、近年その分析方法が研究されている。

#### 【0003】

代表的なニトロ多環芳香族炭化水素の分析法には、SOF分離の為の有機溶媒による抽出や分析感度を向上させるための濃縮・乾固、高速液体クロマトグラフー蛍光検出器や高速液体クロマトグラフー化学発光検出器等で高感度に検出するための前処理工程が開示されている(特許文献1参照)。

10

#### 【0004】

特許文献2は、ジニトロアレーンを含む試料を導入する試料導入部と、試料導入部の後段に設け、ジニトロアレーンを還元する活性水素誘発型の金属触媒カラムと、前記金属触媒カラムの後段に設け、還元された成分を分離する液体クロマトグラフ用分離カラムと、分離カラム後段で分離還元成分を検出する検出部とからなるジニトロアレーン分析装置を開示する。

#### 【0005】

特許文献3は、含窒素有機物を還元する還元カラムと、前記含窒素有機物を分離する分離カラムと、前記還元及び分離された含窒素有機物に、これを化学発光させて検出し得るように化学発光用の反応試薬を加える手段と、前記還元カラムを90~150℃に設定する手段とを含み、前記含窒素有機物を前記90~150℃の温度で還元する含窒素有機物分析装置を開示している。

20

そして、還元カラムは前記分離カラムの後段に配置され、還元カラムは白金黒還元カラムが使用されている。

#### 【0006】

【特許文献1】特開2000-249633号公報

【特許文献2】特開平7-253420号公報

【特許文献3】特開2001-21497号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

#### 【0007】

ディーゼル粒子中に微量しか存在しないニトロ多環芳香族炭化水素の分析法において、蛍光検出によるものの感度は低く、定量分析が困難と言われてきた。一般的に蛍光検出によるものの感度は、化学発光検出によるものの感度の10分の1と言われてきた。特に、ニトロ多環芳香族炭化水素を蛍光物質であるアミノ多環芳香族炭化水素に還元する還元カラムの還元効率が悪いことが大きな要因であった。しかし、化学発光検出においても、2系統の緩衝液の作製や管理が煩雑であり、そのため作業時間も長くなる上に、緩衝液のための反応ポンプ、反応槽、反応コイルなどの装置が追加され、試験装置が複雑になる問題もあった。

そこで本発明では、ニトロ多環芳香族炭化水素を迅速、かつ高感度に分析できる高速液体クロマトグラフー蛍光検出器分析方法を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

上述した課題を解決するために、本発明は、基本的手段として、ニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置であって、ニトロ多環芳香族炭化水素の異性体を分離する分離カラムと、分離されたニトロ多環芳香族炭化水素をアミノ化する還元カラムと、蛍光検出器と、を備える。

【発明の効果】

#### 【0009】

本発明は、以上のように、ディーゼルエンジンの排気に含まれるディーゼル粒子中のニ

50

トロ多環芳香族炭化水素を効率良く、かつ高精度に分析する装置と方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

図1は本発明によるディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置と分析方法の実施例を示す説明図である。

全体を符号1で示す分析装置は、メタノールの供給装置10、脱気装置11、供給ポンプ13を有し、脱気されたメタノールを混合槽20へ送る。同様に水の供給装置15、脱気装置16、ポンプ17を有し、脱気された水を混合槽20へ送る。

混合槽20で定量に混合されたメタノール水はオートサンプラー120へ送り込まれる 10

【0011】

一方、分析対象であるディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の試料は、以下に説明する処理工程により準備される。

ステップS10で、直径70mmのテフロン（商標登録）コーティングフィルタの初期重量秤量を行う。

次にステップS11で、ディーゼル粒子を70mmのテフロンコーティングフィルタ上に捕集し、温度25度、湿度50%RHの恒温室に少なくとも2時間以上入れてから粒子重量を秤量する。

【0012】

ステップS12で、そのフィルタを抽出ガラス容器に入る大きさにまるめて、ニッケルワイヤでほどけないようにしばり再秤量を行う。

ステップS13で、有機溶媒であるジクロロメタンを用いたソックスレ抽出を8時間以上行い、SOFを分離する。

ステップS14で、抽出液を濃縮装置用ガラス管に移し替えて、減圧溶媒濃縮装置に設置し、約1時間半で乾固させる。（残ったフィルタは、乾燥し、抽出した粒子重量を秤量する。） 20

【0013】

ステップS15で、高速液体クロマトグラフィー用のメタノール溶媒一定量（約0.5ml）で溶解した後、アルミホイルを蓋代わりに用いて、超音波発生装置内水浴に遠沈管の容液が入った部分を浸せきさせながら、2～3分間超音波を発生させることにより、乾固したSOFを完全溶解させる。 30

【0014】

上述した前処理で完全溶解されたSOFは、分離装置100へ送られてニトロ多環芳香族炭化水素と、他の多環芳香族とを分離し、ニトロ多環芳香族炭化水素の試料110を得る。

このニトロ多環芳香族炭化水素を高速液体クロマトグラフのオートサンプラー120へ移送される。

【0015】

オートサンプラー120から送り出された試料は、恒温槽132により約40℃に保温してある分離カラム130で、1-ニトロピレン、1.3-ジニトロピレン、1.6-ジニトロピレン、1.8-ジニトロピレンの4つの物質のニトロ多環芳香族炭化水素に分離される。この分離カラム130は、シリカゲル/C8カラムが使用される。 40

【0016】

次に、このニトロ多環芳香族炭化水素を恒温槽142により約80℃に保温してある還元カラム140へ送り、ニトロ多環芳香族炭化水素をアミノ多環芳香族炭化水素に還元する。

この還元カラム140は、アルミナ/Pt-Rh還元カラムが使用される。

【0017】

この2つのカラムだけで、ニトロ多環芳香族炭化水素の上記4成分は分離し、蛍光検出 50

器160による検出が可能となる。蛍光検出器160により得られたデータは、データ処理装置170に送られて、処理される。

ニトロ多環芳香族炭化水素の上記4成分を含んだ標準物質を用いて確認したところ、図2に示すように、上記4成分を分離・検出することを確認した。また上記4成分の含有量を変化させた標準物質において、定量的にも高精度で測定できることを確認した。

しかし、ディーゼル排ガス中にはニトロ多環芳香族炭化水素の上記4成分の保持時間と重なってしまう妨害成分があり、そのままでは定量するのが困難な場合がある。

#### 【0018】

そこで、還元カラム140を通した後に恒温槽152により約50℃に保温してある逆相カラム(ODSカラム)150を通してさらに分離することにより、目的の上記4成分が妨害成分と重ならなくなり、蛍光検出器160およびデータ処理装置170による検出・定量が可能となる。

#### 【0019】

なお、分離カラム130からODS分析カラム150の配列は、この配列に限らず、互に入れ換えることができる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0020】

本発明は以上のように、ディーゼルエンジンの排気中に含まれるニトロ多環芳香族炭化水素を高精度で分析することができるので、ディーゼルエンジンの排気の浄化技術の向上に利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0021】

【図1】本発明の実施例を示すフロー図

【図2】分離状態を示すクロマトグラフ

#### 【符号の説明】

#### 【0022】

1 ニトロ多環芳香族炭化水素の分析装置

100 ニトロ多環芳香族炭化水素と他の多環芳香族炭化水素の分離装置

110 試料

120 オートサンプラー

130 分離カラム

140 還元カラム

150 ODS分析カラム

160 蛍光検出器

170 データ処理装置





---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.:

F I

テーマコード(参考)

G 0 1 N 31/00

G 0 1 N 31/00

V

G 0 1 N 31/10

G 0 1 N 31/00

Y

// G 0 1 N 30/06

G 0 1 N 31/10

G 0 1 N 30/06

Z